第21講　演習問題

12　H_2とI_2が反応してHIが生成する(1)の気体反応は，可逆反応である。

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \quad \cdots\cdots(1)$$

この反応において，正反応の反応速度v_1はH_2およびI_2の濃度に比例し，逆反応の反応速度v_2はHIの濃度の２乗に比例することが知られている。次の問いに答えよ。

問ⅰ　(1)式の可逆反応の平衡定数Kを，正反応の速度定数k_1および逆反応の速度定数k_2を用いて表せ。

問ⅱ　容積一定の密閉容器にH_2 30.0 molとI_2 20.0 molを入れて高温に保ったところ，(ア)平衡状態となりHIの物質量は36.0 molとなった。

問Ａ　容器内の温度を保ったままI_2を追加したところ，新しい平衡状態となり，このときのv_2は，下線(ア)の平衡状態でのv_2の2.25倍であった。容器に追加したI_2の物質量は何molか。解答は小数点以下第１位を四捨五入で示せ。

問Ｂ　問Ａで，下線(ア)の平衡状態にI_2を追加した直後のv_1は，そのときのv_2の何倍か。解答は小数点以下第１位を四捨五入して示せ。

13　次の文を読み，問いに答えよ。

窒素の単体は大気の約80％を占めており，我々にとって非常に身近な存在であり，常温では化学的に安定である。しかし，高温では種々の反応を行い，さまざまな化合物をつくる。例えば，酸素とは色々な酸化数の化合物をつくる。窒素酸化物の一つである一酸化窒素は空気中では直ちに酸化され，二酸化窒素になる。二酸化窒素は，低温では二量体（２分子間で結合したもの）になる。この反応は可逆反応であり，二量体1 molが生成するときには，57.2 kJの熱が放出される。

今，(a)純粋なこの二量体0.276 gを先に封じた無色透明なガラス製の注射器の中に入れ，27℃，1.0 atm（1.01×10^5 Pa）に保った。(b)その後，ピストンの位置を固定して，この注射器を氷水の入ったビーカーに浸けた。

1.　下線部(a)の条件では，二量体の20％が二酸化窒素になる。平衡状態に達したときの内容積は何mLか。また，この反応の27℃における平衡定数を求めよ。これらの計算過程も簡潔に記せ。なお，気体は理想気体と仮定せよ。

2.　下線部(b)の操作により観察される試料の色の変化について，理由とともに簡潔に説明せよ。なお，注射器の内容積の温度による変化は無視せよ。

14 次の操作1および操作2を行った。問1～問5に答えよ。計算結果は有効数字2桁で答えよ。

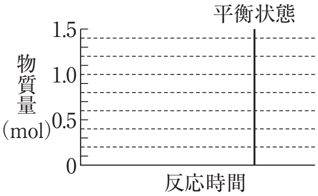
操作1　1.12 molの酢酸と1.30 molのエタノールを混合し，25℃に保ったところ酢酸エチルが生じ平衡状態に達した。

操作2　上記の反応混合物から酢酸を分離し，水で希釈して1.0 Lの水溶液とした。その水溶液20 mLをとって，0.20 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，32 mLを要した。

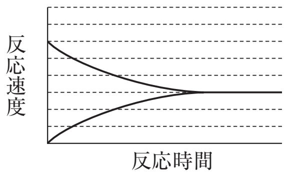
問1　操作1で平衡状態の反応溶液に含まれる酢酸の物質量(mol)を計算せよ。

問2　操作1の反応の25℃における平衡定数を計算せよ。

問3　酢酸0.10 mol，エタノール0.10 mol，酢酸エチル0.30 mol，水0.30 molの混合物を25℃に保ったとき，平衡状態における酢酸エチルの物質量(mol)を求めよ。また，主な計算式も書け。



問4　操作1におけるエタノールと生成する酢酸エチルの物質量(mol)の時間変化を，エタノールは実線で，酢酸エチルは破線でそれぞれ右上の図に図示せよ。



問5　操作1における正反応速度と逆反応速度の時間変化の概略が右図に示されている。触媒を用いて反応を行ったときの正反応速度と逆反応速度の時間変化を，正反応の反応速度は実線で，逆反応の反応速度は破線でそれぞれ図示せよ。

第21講　確認テスト

1　次の文章を読み，〔1〕～〔7〕の問いに答えよ。ただし，必要に応じて，以下の値を用いよ。

気体定数：$R = 8.3 \times 10^{-3}$ MPa・L/(mol・K)　　1MPa＝1×10^{6} Pa

気体Aを気体Bと反応させると気体Cが発生する。ピストン付きの容器内に気体Aを1.0 mol，気体Bを2.0 mol入れ，60 MPa，500℃に保ったところ，気体Cが混合気体の体積比で50％に達したところで平衡状態になった。この可逆反応の化学反応式とエンタルピー変化ΔHは次のように表される。

$$\mathrm{A(気)} + \mathrm{2B(気)} \rightleftarrows \mathrm{C(気)} \quad \Delta H = -90\,\mathrm{kJ}$$

〔1〕平衡状態の気体Aの物質量(mol)を計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。

㋐　0.25　㋑　0.50　㋒　0.75　㋓　1.00

〔2〕反応開始から平衡状態に達するまでの反応エンタルピーを計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。

㋐　－23　㋑　－46　㋒　－68　㋓　－90

〔3〕平衡状態において容器内の混合気体の体積(L)はいくらか。最も適当な数値を下の選択肢の中から選べ。ただし，気体分子自身の大きさや分子間力はゼロとして考えよ。

㋐　0.026　㋑　0.16　㋒　0.21　㋓　0.26

〔4〕平衡状態において，気体Cの分圧(MPa)を計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。

㋐　15　㋑　30　㋒　45　㋓　60

〔5〕モル濃度の代わりに分圧を用いて平衡定数を求めよ。最も適当な平衡定数を下の選択肢の中から選べ。

㋐　0.0050 $\mathrm{MPa^{-2}}$　㋑　0.0075 $\mathrm{MPa^{-2}}$　㋒　0.020 $\mathrm{MPa^{-1}}$　㋓　0.020 $\mathrm{MPa^{-2}}$

〔6〕次の(i)～(iv)の操作を加えると，気体Cの生成量はどのように変化するか。最も適当なものを下の選択肢㋐～㋒の中から選べ。なお，同じ記号を何度用いてもよい。

(i)　ピストンを押し，圧力を200MPaにする。

(ii)　容器内の温度を700℃まで上げる。

(iii)　体積一定のまま，容器内に気体A～Cと反応しない気体を加える。

(iv)　圧力一定のまま，容器内に気体A～Cと反応しない気体を加える。

㋐　増加する　㋑　減少する　㋒　変化しない

〔7〕この反応に触媒を用いることができる。触媒の役割について述べた下の文から最も適当なものを選べ。

㋐　正反応の速度を大きくし，逆反応の速度を小さくするため，平衡状態での気体Cの生成量が増加する。

㋑　正反応，逆反応とも反応速度が大きくなるが，平衡状態での気体Cの生成量に変化はない。

㋒　活性化エネルギーを小さくし，平衡状態での気体Cの生成量を増加させる。

㋓　活性化エネルギーが小さくなり，正反応の速度だけが大きくなる。

第21講　演習問題

12

問ⅰ　$\dfrac{k_1}{k_2}$

問ⅱ　問Ａ　25 mol　　問Ｂ　14倍

13

1　内容積　89 mL　　平衡定数　6.8×10^{-3} mol/L

2　温度を下げると，ルシャトリエの原理より平衡が発熱方向，すなわち右に移動する。これにより赤褐色の二酸化窒素が減少し，無色の四酸化二窒素が増加するため，試料の赤褐色が薄くなっていく。

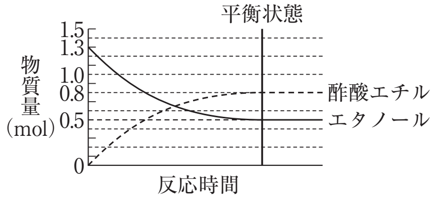
14

問１　0.32 mol

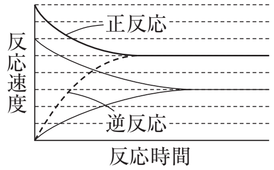
問２　4.0

問３　0.27 mol（計算式省略）

問４



問５



第21講　確認テスト

1　〔1〕 ㋐　〔2〕 ㋒　〔3〕 ㋑　〔4〕 ㋑　〔5〕 ㋑
〔6〕 (i) ㋐　(ii) ㋑　(iii) ㋒　(iv) ㋑　〔7〕 ㋑

【解説】

〔1〕

	A	＋	2B	⇄	C		
反応前	1.0		2.0		0		
変化量	$-x$		$-2x$		$+x$		
反応後	$1.0-x$		$2.0-2x$		x	合計	$3.0-2x$(mol)

気体Cの割合が50％であったことから，

$$\frac{x}{3.0-2x}=\frac{50}{100}$$

$$x=0.75\,\text{mol}$$

よって，気体Aは $1.0-0.75=\boxed{0.25}$ mol

〔2〕 $90\times0.75=\boxed{67.5}$ kJ

〔3〕 状態方程式より，

$$V=\frac{(3.0-2\times0.75)\times8.3\times10^{-3}\times773}{60}$$

$$\fallingdotseq\boxed{0.16}\,\text{L}$$

〔4〕 物質量の比と圧力の比が等しいことから，

気体Cの分圧は，$60\times\dfrac{0.75}{3-2\times0.75}=\boxed{30}$ MPa

ちなみに気体Aの分圧は，$60\times\dfrac{1.0-0.75}{3-2\times0.75}=10$ MPa

気体Bの分圧は，$60\times\dfrac{2-2\times0.75}{3-2\times0.75}=20$ MPa

〔5〕

$$K_p=\frac{P_C}{P_A\cdot(P_B)^2}$$

$$=\frac{30}{10\cdot20^2}$$

$$=\boxed{0.0075\,\text{MPa}^{-2}}$$

〔6〕 (i) mol減少方向へ移動する
(ii) 吸熱方向へ移動する
(iii) 移動しない
(iv) mol増加方向へ移動する

〔7〕 ㋐, ㋓：正反応も逆反応も速度が大きくなる
　　　㋒：平衡は移動しない